



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/35552
			(43) Date de publication internationale: 2 octobre 1997 (02.10.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00508 (22) Date de dépôt international: 21 mars 1997 (21.03.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/03628 22 mars 1996 (22.03.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). MALLE, Gérard [FR/FR]; 47, avenue Clémenceau, F-77100 Meaux (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal / D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(54) Title: KERATIN FIBRE DYE COMPOSITIONS CONTAINING IMIDAZOLO-AZOLE COMPOUNDS, USE THEREOF AS DYE COUPLERS, AND DYEING METHOD (54) Titre: COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES IMIDAZOLO-AZOLES; LEUR UTILISATION EN TEINTURE COMME COUPLEURS; PROCEDE DE TEINTURE (57) Abstract <p>A composition for dyeing keratin fibres, particularly human hair, consisting of a medium suitable for use in dyeing and including, as the coupler, at least one compound of formula (I), wherein R₁ is particularly hydrogen, alkyl, phenyl, substituted phenyl, cyano, carboxyl, etc., R₂ is particularly hydrogen, halogen, alkoxy, aryloxy, acyloxy, acetamido, dialkylamino, etc., and each of Z_a and Z_b is a nitrogen atom or a carbon with a group R₃ or R₄ or R₅, with the proviso that one or both is/are a carbon atom, each of R₃ and R₄, which are the same or different, is cyano, trifluoroalkyl, alkoxycarbonyl, aryloxycarbonyl, hydrogen, alkyl, carboxyl, etc., and R₅ is particularly hydrogen, aryl, alkoxy, alkylthio, etc., as well as at least one oxidation base, is disclosed.</p>			
(57) Abrégé <p>La présente invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins: à titre de coupléur au moins un composé de formule (I) dans laquelle R₁ désigne notamment hydrogène, alkyle, phényle, phényle substitué, cyano, carboxyle, ...; R₂ désigne notamment hydrogène, halogène, alcoxy, aryloxy, acyloxy, acétamido, dialkylamino, ...; Z_a et Z_b désignent un atome d'azote ou un carbone porteur d'un groupe R₃ ou R₄ ou R₅ sous réserve qu'au moins l'un des deux soit un atome de carbone; R₃ et R₄, indépendants, désignent cyano, trifluoroalkyle, alcoxycarbonyle, aryloxycarbonyle, hydrogène, alkyle, carboxyle, ...; R₅ désigne notamment hydrogène, aryle, alcoxy, alkylthio, ...; et au moins une base d'oxydation.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT
DES IMIDAZOLO-AZOLES ; LEUR UTILISATION EN TEINTURE
COMME COUPLEURS ; PROCEDE DE TEINTURE**

5 L'invention a pour objet une composition pour la teinture par oxydation des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains contenant au moins un composé imidazoloazole comme coupleur et au moins une base d'oxydation.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, 15 associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de 20 coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les méta-aminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des 25 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances 30 dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation, permanente, transpiration, frottements).

5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet, différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en utilisant des composés imidazoloazoles comme coupleurs en présence d'une base d'oxydation.

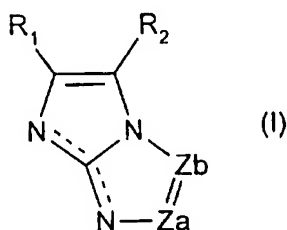
15

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux,
20 caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un composé imidazoloazole de formule (I) ou l'un de ses sels d'addition avec un acide :

25



dans laquelle :

R₁ représente un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène (tel que brome, chlore ou fluor) ; un radical alkyle en C₁-C₅, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou deux radicaux halogène, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acyle, acylamino ; un radical alcoxy en C₁-C₄ ; un radical alkylthio en C₁-C₄ ; un radical arylthio ; un radical benzylthio, un radical acyle (tel que acétyle ; 3-phényl propanoyle, benzoyle ; 4-dodécyloxybenzoyle) ; un radical acylamino ; un radical acyloxy (tel que acétoxy) ; un radical carbamoyle (tel que carbamoyle ; N-éthylcarbamoyle, N-phénylcarbamoyle, N,N-dibutylcarbamoyle) ; N-(2-dodécyl-oxyéthyl) carbamoyle) ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes halogène, nitro, sulfonyl, alcoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄, trifluoroalkyle en C₁-C₃, amino, alkylamino ; un radical alcoxy carbonyle (tel que méthoxycarbonyle, éthoxy-carbonyle, isopropylloxycarbonyle, tertibutyloxycarbonyle, isobutyloxycarbonyle, butylcarbamoyleéthoxy-carbonyle, perfluorohexyléthoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle (tel que phénoxycarbonyle, 2,5-amyl phénoxycarbonyle) ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphinyle (tel que diméthylphosphinyle) ; un radical alkylsulfinyle (tel que 3-phénoxypropyl sulfinyle) ; un radical arylsulfinyle (tel que phénylsulfinyle) ; un radical sulfamoyle (tel que N-éthylsulfamoyle, N,N-diisopropylsulfamoyle, N,N-diéthylsulfamoyle) ; un groupe carboxyle ; un groupe sulfo ; un radical aryloxy (tel que phénoxy, 2-méthylphénoxy, 4-tertio-butylphénoxy, 3-nitrophénoxy) ; un radical alkylamino en C₁-C₄ ; uréido (tel que phényluréido, méthyluréido) ; sulfamoylamino (tel que N,N-dipropylsulfamoylamino) ; un radical alcoxycarbonylamino (tel que méthoxycarbonylamino, éthoxycarbonylamino) ; un radical sulfonamido (tel que méthane sulfonamido, benzène sulfonamido, toluylsulfonamido) ; un radical aryloxycarbonylamino (tel que phénoxycarbonylamino) ; un hétéroarylthio (tel que 2-benzothiazolylthio, 2-pyridylthio) un groupe phosphonyl (tel que phénylphosphonyl) ;

. R₂ représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène tel que brome, chlore ou fluor ; un groupe acétylamido ; un radical alcoxy (tel que par exemple : méthoxy, éthoxy, propyloxy, benzyloxy, méthoxyéthoxy, phénoxyéthoxy, 2-cyanoéthoxy, phénéthoxy, p-chlorobenzyloxy, méthoxyéthylcarbamoyleméthoxy) ; un radical aryloxy (tel que par exemple : phénoxy, 4-méthoxyphénoxy, 4-nitrophénoxy, 4-cyano-phénoxy, 4-méthanesulfonamidophénoxy, 4-méthanesulfonylphénoxy, 3-méthylphénoxy, 1-naphtyloxy) ; un radical acyloxy (tel que par exemple : acétoxy, propanoyloxy, benzoyloxy, 2,4-dichlorobenzoyloxy, éthoxyalkyloxy, pyruviloxyloxy, cinnamoyloxy, myristoyloxy) ; un radical arylthio (tel que par exemple : phénylthio, 4-carboxyphénylthio, 2-éthoxy 5-tert-butylphénylthio, 2-carboxyphénylthio, 4-méthane-sulfonylphénylthio) ; un radical alkylthio (tel que par exemple : méthylthio, éthylthio, propylthio, butylthio, 2-cyanoéthylthio, benzylthio, phénéthylthio, 2-(diéthylamino) éthylthio, éthoxyéthylthio, phénoxyéthylthio) ; un radical hétéroarylthio (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolythio, 2-benzothiazolythio) ; un radical hétéroaryloxy (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolyloxy, 2-benzo-thiazolyloxy) ; un radical thiocycano ; un radical N,N-diéthyl thiocarbonylthio ; un radical dodécyl-oxythio carbonylthio ; un radical benzènesulfonamido ; un radical N-éthyltoluène sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ; un radical p-cyanophényluréido, un radical N,N-diéthyl-sulfamoylamino ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïneyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïneyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un alkylamido ; un arylamido ; un radical NR^{III}R^{IV} avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C₁-C₄, un hydroxyalkyle ; un carboxyle ; ou un radical alcoxycarboxylique.

Z_a et Z_b représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote, un atome de carbone portant un radical R_3 ou R_4 sous réserve que l'un au moins des radicaux Z_a et Z_b soit un atome de carbone.

- 5 R_3 et R_4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène (tel que brome, chlore ou fluor) ; un radical en C_1-C_5 , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou deux radicaux halogène, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acyle, acylamino ; un radical arylthio ; un radical acyle (tel que acétyle ; 3-phényl
- 10 propanoyle, benzoyl ; 4-dodécyloxybenzoyl) ; un radical acyloxy (tel que acétoxy) ; un radical carbamoyl (tel que carbamoyl ; N-éthylcarbamoyl) ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes halogène, nitro, sulfonyl, alcoxy en C_1-C_4 , alkyle en C_1-C_4 , trifluoroalkyle en C_1-C_3 , amino, alkylamino ; un radical alcoxy
- 15 carbonyle (tel que méthoxycarbonyle, éthoxy-carbonyle, isopropoxy-carbonyle, tertibutyloxy-carbonyle, isobutyloxy-carbonyle, butylcarbamoyl-éthoxycarbonyle, perfluorohexyléthoxycarbonyle ; un radical aryloxy-carbonyle (tel que phénoxycarbonyle, 2,5-amyl phénoxycarbonyle) ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphono (tel que
- 20 diméthylphosphono) ; un radical diarylphosphono (tel que diphénylphosphono) ; un radical dialkylphosphinyle (tel que diméthylphosphinyle) ; un radical diarylphosphinyle (tel que diphénylphosphinyle) ; un radical alkylsulfinyle (tel que le 3-phénoxypropyl sulfinyle) ; un radical arylsulfinyle (tel que phénylsulfinyle) ; un radical
- 25 arylsulfonyl (tel que le benzènesulfonyl, toluènesulfonyl) ; un radical alkylsulfonyl (méthanesulfonyl, octanesulfonyl) ; un radical sulfonyloxy (tel que méthanesulfonyloxy, toluènesulfonyloxy) ; un radical acylthio (tel que acétylthio, benzoylthio) ; un radical sulfamoyl (tel que N-éthylsulfamoyl, N,N-diisopropylsulfamoyl, N,N-diéthylsulfamoyl) ; un radical thiocyanate ;
- 30 un radical thiocarbonyle (tel que méthylthiocarbonyle, phénylthio carbonyle) ; un radical alkylamino halogéné (tel que le N,N-di(trifluorométhylamino) ; un

hétéroaryle (tel que 2-benzoxazolyle, 2-benzothiazolyle ; 5-chloro-1-tétrazolyle, 1-pyrolyle, 2-furyle, 2-thienyle).

5 R_3 et R_4 peuvent former entre eux un cycle aromatique substitué ou non (tel que phényle) ;

R_5 représente : un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1 - C_{20} , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, 10 alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle (tel que phényle ou naphthyle), éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre (tel que pyridyle, quinolyle, 15 pyrrolyle, morpholyle, furanyle, tétrahydrofuranyle, pyrazolyle, triazolyle, tétrazolyle, thiazolyle, oxazolyle, imidazolyle ou thiadiazolyle), éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que définis précédemment ;

20 lorsque R_5 désigne un radical alkyle, un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (définis ci-dessus), il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas, R_5 devient XR_5 avec $X = O, NH, S$) ;

25 R_5 peut désigner aussi un atome d'halogène (tel que brome, chlore ou fluor) ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy, un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamide ; un radical 30 imide ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical

alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxy carbonylamino ; un radical
alcoxycarbonyle ; un radical aryloxy carbonyle ; un radical carboxyle ;

. et au moins une base d'oxydation.

5

Les sels d'addition avec un acide des composés de l'invention peuvent être
choisis notamment parmi des chlorhydrates, les bromhydrates, les tartrates, les
tosylates, les benzènesulfonates, les sulfates, les lactates et les acétates.

- 10 Parmi les radicaux R_1 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux
choisis dans le groupe constitué par :

hydrogène, alkyle en C_1-C_4 ; phényle ; phényle substitué par un chlore, un
brome, un nitro, un groupe sulfonyle, alcoxy en C_1-C_4 , alkyle en C_1-C_4 , un
trifluoroalkyle en C_1-C_3 , un amino ou un alkylamino en C_1-C_4 ; acyle ; acyloxy ;
15 carbamoyle ; alcoxycarbonyle, aryloxy carbonyle ; cyano ; nitro ; alkylsulfinyle ;
arylsulfinyle ; sulfamoyle ; alkyle halogéné.

Parmi les radicaux R_1 de formule (I), on préfère plus particulièrement les
radicaux choisis dans le groupe constitué par :

- 20 hydrogène, alkyle en C_1-C_4 (tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, ter-
butyle) ; phényle ; phényle substitué par un chlore, un sulfonyle, un méthoxy,
un éthoxy, un alkyle en C_1-C_4 ou un groupe trifluorométhyle ; acyle (tel que
acétyle, éthylcarbonyle, phénylcarbonyle) ; cyano ; alcoxycarbonyle (tel que
méthoxycarbonyle, éthoxy-carbonyle) ; carbamoyle (tel que carbamoyle ;
25 N-éthylcarbamoyle) ; trifluorométhyle.

Et encore plus particulièrement, on préfère les radicaux R_1 choisis dans le
groupe constitué par : hydrogène ; méthyle, éthyle ou isopropyle ; phényle ;
phényle substitué par un chlore, un méthyle ou un méthoxy ; cyano ;

- 30 méthoxycarbonyle ou éthoxy-carbonyle.

Parmi les radicaux R_2 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par :

un atome d'hydrogène ; un alcoxy en C_1-C_4 ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4 , un carboxyle, un groupe
5 trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; benzyloxy ; alkylthio en C_1-C_4 ; phénylthio ; phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4 , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamido en C_1-C_4 ; phénylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un carboxyle ; un
10 radical alcoxycarboxylique en C_1-C_4 .

Parmi les radicaux R_2 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par :

hydrogène ; chlore ou brome ; méthoxy ou éthoxy ; phénoxy ;
15 4-méthylphénoxy ; acyloxy ; benzyloxy ; méthylthio ou éthylthio ; phénylthio ; 4-méthylphénylthio ; 2-tertio-butylphénylthio ; acétamido ; phénylacétamido ; diméthylamino ; diéthylamino ; éthyl-méthylamino ; (β -hydroxyéthyl)méthylamino.

20 Et encore plus particulièrement, on préfère les radicaux R_2 choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ; diméthylamino.

Parmi les radicaux R_3 et R_4 de la formule (I), on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par :

25 acyle ; acyloxy ; carbamoyle ; alcoxycarbonyle ; aryloxycarbonyle ; cyano ; nitro ; alkylsulfinyle ; arylsulfinyle ; alkylsulfonyle ; arylsulfonyle ; alkyle halogéné ; aryle ; hétéroaryle ; hydrogène ; alkyle en C_1-C_4 ; carboxyle ; hydrogène.

Parmi les radicaux R_3 et R_4 de la formule (I), on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par : alcoxycarbonyle (tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle) ; aryloxycarbonyle (tel que phénoxy carbonyle, chlorophénoxy carbonyle, toluylloxycarbonyle) ; nitro ; cyano ;
5 arylsulfonyle (tel que phénylsulfonyle) ; carbamoyle (tel que carbamoyle ; N éthylcarbamoyle) ; alkyle halogéné (tel que trifluorométhyle) ; carboxyle ; hydrogène ; méthyle ; éthyle ou isopropyle ; hydrogène.

Encore plus particulièrement, on préfère les radicaux R_3 et R_4 choisis dans le
10 groupe constitué par :
cyano ; trifluorométhyle, méthoxycarbonyle ; éthoxycarbonyle ; phénoxy carbonyle ; hydrogène ; méthyle ou éthyle ; carboxyle.

Parmi les radicaux R_5 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux
15 choisis dans le groupe constitué par :
un atome d'hydrogène ; un alkyle en C_1-C_4 , linéaire ou ramifié ; un radical trifluorométhyle ; un phényle ; un phényle substitué par un ou deux groupes choisis parmi un halogène, un alkyle en C_1-C_4 , un alcoxy en C_1-C_4 , un hydroxy, un carboxyle, un groupe nitro, un alkylthio en C_1-C_4 , un groupe méthylènedioxy,
20 un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou un alkylamino en C_1-C_4 ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un méthyle ou isopropyle, méthoxy ; un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un aminoalkyle en C_1-C_4 ; un alkylaminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy choisi parmi méthoxy, éthoxy et phénoxy ; méthylthio ; éthylthio ; phénylthio ;
25 méthanesulfonyle.

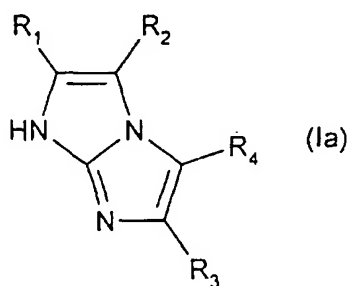
Parmi les radicaux R_5 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; un alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, ter-butyle ;
30 phényle ; toluyle ; 2-, 3- ou 4-chlorophényle ; 3- ou 4-hydroxyphényle ; 3- ou 4-aminophényle ; 3- ou 4-méthoxyphényle ; 4-trifluorométhylphényle ; benzyle ;

trifluorométhyle ; hydroxyméthyle ; hydroxyéthyle ; hydroxyisopropyle ; aminométhyle ou aminoéthyle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylthio ou éthylthio.

Et encore plus particulièrement, on préfère les radicaux R_5 choisis dans le
5 groupe constitué par : hydrogène ; méthyle ; éthyle ; isopropyle ; phényle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; 4-aminophényle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylthio ou éthylthio.

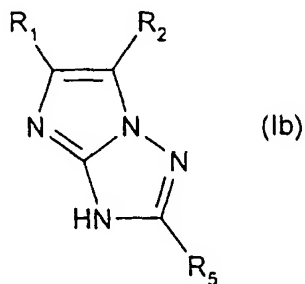
Parmi les composés de l'invention de formule (I) préférentiels, on peut citer
10 ceux choisis dans le groupe constitué par :

(i) les imidazolo-[3,2-a] imidazoles de formule :

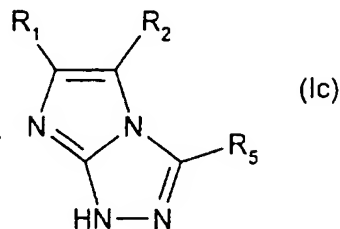


15

(ii) les imidazolo-[1,2-b]-1,2,4-triazoles de formule :



(iii) les imidazolo-[2,1-c]-1,2,4-triazoles de formule :



- 5 dans lesquelles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus dans la formule (I).

Comme exemples de composés de formule (Ia), on peut citer ceux pour lesquels :

- 10 - R_1 désigne hydrogène, méthyle, éthyle, isopropyle ou phényle ;
 - R_2 désigne hydrogène ou chlore ;
 - R_3 et R_4 désignent respectivement cyano et cyano ; carboxyle et carboxyle ou méthoxycarbonyl et cyano.
- 15 A titre de composés de formule (Ia) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :
- le 7,8-dicyano-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
 - le 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
 - le 7,8-dicyano-4-éthyl-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
 20 - le 7,8-dicyano-4-isopropyl-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
 - le 7,8-dicyano-4-phényl-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
 - le 5-chloro-7,8-dicyano-4-méthyl-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
 - le 7,8-dicyano-4-trifluorométhyl-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
 et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Comme exemples de composés de formule (Ib), on peut citer ceux pour lesquels :

- R₁ désigne hydrogène, méthyle, éthyle, isopropyle ou phényle ;
- R₂ désigne hydrogène ou chlore ;
- R₃ désigne hydrogène, méthyle, éthyle, phényle, toluyle ou trifluorométhyle.

5 A titre de composés de formule (Ib) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
 - le 6-méthyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
 - le 6-isopropyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
 - 10 - le 6-phényl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
 - le 2,6-diméthyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
 - le 6-isopropyl-2-méthyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
 - le 2-méthyl-6-phényl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
 - le 6-méthyl-2-phényl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
 - 15 - le 6-isopropyl-2-phényl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
 - le 7-chloro-2,6-diméthyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
 - le 7-chloro-2-phényl-6-tertbutyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
 - le 6-trifluorométhyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Comme exemples de composés de formule (Ic), on peut citer ceux pour lesquels :

- R₁ désigne hydrogène, méthyle, éthyle, isopropyle ou phényle ;
- R₂ désigne hydrogène ou chlore ;
- 25 - R₃ désigne hydrogène, méthyle, éthyle, phényle, toluyle ou trifluorométhyle.

A titre de composés de formule (Ic) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,
- 30 - le 5-méthyl- imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,
- le 5,8-diméthyl- imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,

- le 5-méthyl-8-phényl- imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,
 - le 8-phényl- imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,
 - le 6-chloro-5,8-diméthyl- imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

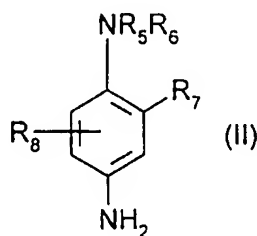
5

Les composés de la présente invention, leurs intermédiaires de synthèse et leurs procédés de préparation sont décrites dans les brevets et demandes de brevet US 5,441,863 ; JP 62-279 337 ; JP 06-236 011 et JP 07-092 632.

- 10 Le ou les composés de formule (I) représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- 15 La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale selon l'invention n'est pas critique. Cette ou ces bases d'oxydation sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 20 Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



- 25 dans laquelle :

R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),

R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ,
5 monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ,

R_7 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4 , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4 ,

R_8 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

10

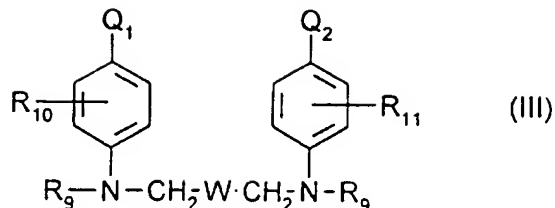
Dans la formule (II) ci-dessus, et lorsque R_7 est différent d'un atome d'hydrogène, alors R_5 et R_6 représentent de préférence un atome d'hydrogène et R_7 est de préférence identique à R_6 , et lorsque R_7 représente un atome d'halogène, alors R_5 , R_6 et R_8 représentent de préférence un atome

15 d'hydrogène.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylène-diamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,
20 la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylène-diamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, le 4-amino 1-(β -méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro para-phénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



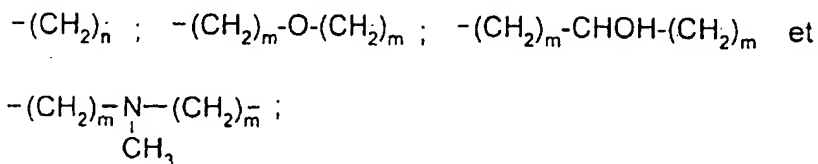
dans laquelle :

Q_1 et Q_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{12} dans lequel R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

5 R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou aminoalkyle en C_1-C_4 dont le reste amino peut être substitué,

R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

10 W représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

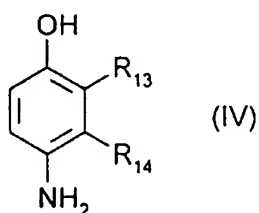
15

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N' -bis-(β -hydroxyéthyl) N,N' -bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N' -bis-(β -hydroxyéthyl) N,N' -bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N' -bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la

20 N,N' -bis-(β -hydroxyéthyl) N,N' -bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N' -bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N' -bis-(éthyl) N,N' -bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (III), le N,N'-bis-(β -hydroxy-éthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- 5 Parmi les paraaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



- 10 dans laquelle :
- R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4 ,
- R_{14} représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 ,
- 15 monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),
- étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.
- 20 Parmi les paraaminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le paraaminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino
- 25 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triamino-pyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide et le

25 1-(4'-chlorobenzyl)-4,5-diaminopyrazole.

Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

30

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs de façon à faire varier ou enrichir en reflets les nuances obtenues avec les bases d'oxydation.

5

Les coupleurs additionnels utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les
10 coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le
15 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline,
20 et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

25

Les sels d'addition avec un acide de la ou des bases d'oxydation et/ou des coupleurs additionnels utilisables dans la composition tinctoriale de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

30

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en

5 C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

10

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

15

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

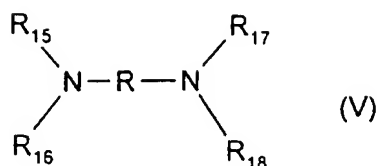
20

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

25

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

30



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₅, R₁₆, R₁₇ et R₁₈,
5 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des
10 cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des
15 parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés
20 complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

25 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet l'utilisation des imidazoloazoles de formule (I) ci-dessus, à titre de coupleur, en association avec au moins une base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et particulier des
5 fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie
10 précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de
15 l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition
20 tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on
25 lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le
30 peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les

persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini
5 ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis
10 précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

15

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la
25 composition oxydante telle que définie ci-dessus.

Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

EXEMPLES

EXEMPLE 1 DE TEINTURE

5 On a préparé la composition tinctoriale, conforme à l'invention, suivante :

	- Paraphénylènediamine	0,324	g
	- 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazolo- [3,2-a]- imidazole (coupleur de formule (I) conforme à l'invention)	0,513	g
10	- Alcool benzylique	2,0	g
	- Polyéthylèneglycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène	3,0	g
	- Alcool éthylique	20,0	g
	- Alkyl (C ₈ -C ₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60% de matière active tamponné par du citrate d'ammonium, vendu		
15	sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC	6,0	g
	- Ammoniaque à 20 % de NH ₃	10,0	g
	- Métabisulfite de sodium	0,228	g
	- Agent séquestrant	q.s.	
	- Eau déminéralisée	q.s.p.	100,0 g

20

NB : le 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazolo- [3,2-a]- imidazole a été préparé selon le procédé de synthèse décrit dans le brevet US 5 441 863.

Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale ci-dessus définie a été
25 mélangée avec un poids égal d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

Le mélange obtenu présentait un pH de 10,1 et a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs,
30 permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage,

lavage avec un shampoing standard et séchage, les mèches ont été teintes dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

Exemple	Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanents
1	Naturel légèrement doré	Naturel légèrement irisé

5

EXEMPLE 2 DE TEINTURE

On a préparé une composition tinctoriale identique à celle décrite pour l'exemple 1 ci-dessus.

10

Au moment de l'emploi, cette composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse de persulfate d'ammonium à 6.10^{-3} mole %.

15

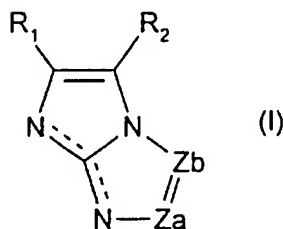
Le mélange obtenu présentait un pH de 9,8 et a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage, les mèches ont été teintes dans une nuance dorée.

20

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait
5 qu'elle comprend dans un milieu approprié :

- à titre de coupleur, au moins un composé imidazoloazole de formule (I) suivante ou l'un de ses sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

R₁ représente un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène; un radical alkyle en C₁-C₅, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou deux radicaux
15 halogène, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acyle, acylamino ; un radical alcoxy en C₁-C₄ ; un radical alkylthio en C₁-C₄ ; un radical arylthio ; un radical benzylthio, un radical acyle; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyle ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes halogène, nitro, sulfonyl, alcoxy en C₁-C₄, alkyle en C₁-C₄,
20 trifluoroalkyle en C₁-C₃, amino, alkylamino ; un radical alcoxy carbonyle ; un radical aryloxy-carbonyl ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphinyle ; un radical arylsulfinyle ; un radical alkylsulfinyle ; un radical sulfamoyl ; un groupe carboxy ; un groupe sulfo ; un radical aryloxy ; un radical alkylamino en C₁-C₄ ; uréido ; sulfamoylamino ; un radical sulfonamido ;
25 un radical alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxy-carbonylamino ; un hétéroarylthio ; un groupe phosphonyl ;

R_2 représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupe acétylamido ; un radical alcoxy ; un radical aryloxy ; un radical acyloxy ; un radical arylthio ; un radical alkylthio ; un radical hétéroarylthio ; un radical hétéroaryloxy ; un radical thiocyno ; un radical N,N-diéthyl thiocarbonylthio ;
 5 un radical dodécyl-oxythio carbonylthio ; un radical benzènesulfonamido ; un radical N-éthyltoluènesulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluoro-benzamido ; un radical p-cyanophényluréido ; un radical N,N-diéthyl-sulfamoylamino ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical
 10 benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïnyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïnyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un alkylamido ; un arylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle ; un carboxyle ; ou un radical alcoxycarboxylique ;

15

Z_a , et Z_b représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote, un atome de carbone portant un radical R_3 , R_4 ou R_5 sous réserve que l'un au moins des radicaux Z_a et Z_b soit un atome de carbone ;

20 R_3 et R_4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle en C_1-C_5 , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou deux radicaux halogène, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acyle, acylamino ; un radical arylthio ; un radical acyle ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyle ; un radical phényle
 25 éventuellement substitué par un ou deux groupes halogène, nitro, sulfonyle, alcoxy en C_1-C_4 , alkyle en C_1-C_4 , trifluoroalkyle en C_1-C_3 , amino, alkylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphono ; un radical diarylphosphono ; un radical dialkylphosphinyle ; un radical diarylphosphinyle ; un radical
 30 alkylsulfinyle ; un radical arylsulfinyle ; un radical arylsulfonyle ; un radical alkylsulfonyle ; un radical sulfonyloxy ; un radical acylthio ; un radical

sulfamoyle ; un radical thiocyanate ; un radical thiocarbonyle ; un radical alkylamino halogéné ; un hétérocycle ;

R_3 et R_4 peuvent former entre eux un cycle aromatique substitué ou non ;

5

R_5 représente : un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1 - C_{20} , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, 10 arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que définis précédemment ;

15

lorsque R_5 désigne un radical alkyle, un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (définis ci-dessus), il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas, R_5 devient XR_5 avec $X = O, NH, S$) ;

20

R_5 peut désigner aussi un atome d'halogène ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy, un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical 25 sulfonamide ; un radical imide ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxcarbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxcarbonyle ; un radical carboxyle ;

. et au moins une base d'oxydation.

30

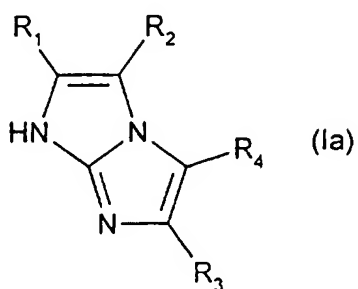
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les radicaux R_1 dans la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; alkyle en C_1-C_4 ; phényle ; phényle substitué par un chlore, un brome, un nitro, un sulfonyle, un alcoxy en C_1-C_4 , un alkyle en C_1-C_4 , un trifluoroalkyle en C_1-C_3 ; un amino ou un alkylamino en C_1-C_4 ; acyle ; acyloxy ; carbamoyle ; alcoxycarbonyle ; aryloxcarbonyle ; cyano ; nitro ; alkylsulfinyle ; arylsulfinyle ; sulfamoyle ; alkyle halogéné.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les radicaux R_1 dans la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; alkyle en C_1-C_4 ; phényle ; phényle substitué par un chlore, un sulfonyle, un méthoxy, un éthoxy, un alkyle en C_1-C_4 ou un trifluorométhyle ; acyle ; cyano ; alcoxycarbonyle ; carbamoyle ; trifluorométhyle.
4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que les radicaux R_1 sont choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; méthyle ; éthyle ; isopropyle ; phényle ; phényle substitué par un chlore, un méthyle ou un méthoxy ; cyano ; méthoxycarbonyle ; éthoxycarbonyle.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les radicaux R_2 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par : un atome d'hydrogène ; un alcoxy en C_1-C_4 ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4 , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; benzyloxy, alkylthio en C_1-C_4 ; phénylthio ; phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4 , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamido en C_1-C_4 ; phénylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique en C_1-C_4 .

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les radicaux R_2 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; chlore ou brome ; méthoxy ou éthoxy ; phénoxy ; 4-méthylphénoxy ; acyloxy ; benzyloxy ; méthylthio ou éthylthio ; phénylthio ;
- 5 4-méthylphénylthio ; 2-tertio-butylphénylthio ; acétamido ; phénylacétamido ; diméthylamino ; diéthylamino ; éthylméthylamino ; (β -hydroxyéthyl) méthylamino.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les
- 10 radicaux R_2 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ; diméthylamino.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée
- 15 par le fait que les radicaux R_3 et R_4 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par : acyle ; acyloxy ; carbamoyle ; alcoxycarbone ; aryloxy-carbone ; cyano ; nitro ; arylsulfonyl ; alkylsulfonyl ; arylsulfonyl ; alkyle halogéné ; aryle ; hétéroaryle ; alkyle en C_1 - C_4 ; carboxyle ; hydrogène.
- 20 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les radicaux R_3 et R_4 sont choisis dans le groupe constitué par : alcoxycarbone ; aryloxy-carbone ; nitro ; cyano ; arylsulfonyl ; carbamoyle ; alkyle halogéné ; carboxyle ; méthyle ; éthyle ou isopropyle ; hydrogène.
- 25 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les radicaux R_3 et R_4 sont choisis dans le groupe constitué par : cyano, trifluorométhyle, méthoxycarbone ; éthoxycarbone ; phénoxycarbone, hydrogène ; méthyle ; éthyle ou carboxyle.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les radicaux R_5 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
- un atome d'hydrogène ; un alkyle en C_1-C_4 , linéaire ou ramifié ; un trifluorométhyle ; un phényle ; un phényle substitué par un ou deux groupes choisis parmi un halogène, un alkyle en C_1-C_4 , un alcoxy en C_1-C_4 , un hydroxy, un carboxyle, un groupe nitro, un alkylthio en C_1-C_4 , un groupe méthylènedioxy, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou un alkylamino en C_1-C_4 ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un méthyle ou isopropyle, méthoxy ; un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un aminoalkyle en C_1-C_4 ; un alkylaminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy choisi parmi méthoxy, éthoxy et phénoxy ; méthylthio ; éthylthio ; phénylthio ; méthanesulfonyle.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les radicaux R_5 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
- hydrogène ; un alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, tertibutyle ; phényle ; toluyle ; 2-, 3- ou 4-chlorophényle ; 3- ou 4-hydroxyphényle ; 3- ou 4-aminophényle ; 3- ou 4-méthoxyphényle ; 4-trifluorométhylphényle ; benzyle ; trifluorométhyle ; hydroxyméthyle ; hydroxyéthyle ; hydroxyisopropyle ; aminométhyle ou aminoéthyle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylthio ou éthylthio.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les radicaux R_5 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
- hydrogène ; méthyle ; éthyle ; isopropyle ; phényle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; 4-aminophényle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylthio ou éthylthio.

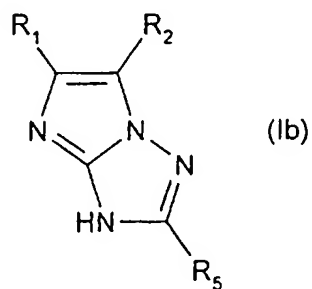
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :

- 5 (i) les imidazolo-[3,2-a] imidazoles de formule :

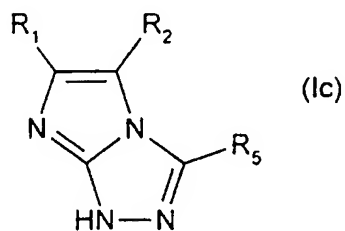


- (ii) les imidazolo-[1,2-b]-1,2,4-triazoles de formule :

10



- (iii) les imidazolo-[2,1-c]-1,2,4-triazoles de formule :



15

dans lesquelles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus dans les revendications précédentes.

15 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ia) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène, méthyle, éthyle, isopropyle ou phényle ;
- R_2 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_3 et R_4 désignent respectivement cyano et cyano ; carboxyle et carboxyle ou méthoxycarbonyl et cyano.

10

16. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ib) sont choisis dans le groupe constitué par ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène, méthyle, éthyle, isopropyle ou phényle ;
- 15 - R_2 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_5 désigne hydrogène, méthyle, éthyle, phényle, toluyle ou trifluorométhyle.

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ic) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- 20 - R_1 désigne hydrogène, méthyle, éthyle, isopropyle ou phényle ;
- R_2 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_5 désigne hydrogène, méthyle, éthyle, phényle, toluyle ou trifluorométhyle.

25 18. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi :

- le 7,8-dicyano-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
- le 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
- le 7,8-dicyano-4-éthyl-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
- le 7,8-dicyano-4-isopropyl-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
- 30 - le 7,8-dicyano-4-phényl-imidazo- [3,2-a]- imidazole,
- le 5-chloro-7,8-dicyano-4-méthyl-imidazo- [3,2-a]- imidazole,

- le 7,8-dicyano-4-trifluorométhyl-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
- le imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-isopropyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- 5 - le 6-phényl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 2,6-diméthyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-isopropyl-2-méthyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-méthyl-6-phényl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-phényl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- 10 - le 6-isopropyl-2-phényl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-2,6-diméthyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-2-phényl-6-tertbutyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-trifluorométhyl- imidazolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,
- 15 - le 5-méthyl- imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,
- le 5,8-diméthyl- imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,
- le 5-méthyl-8-phényl- imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,
- le 8-phényl- imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,
- le 6-chloro-5,8-diméthyl- imidazolo [2,1-c]- 1, 2, 4- triazole,
- 20 et leurs sels d'addition avec un acide.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) ou (II), sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les
25 tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les sulfates, les lactates et les acétates.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) ou (II)
30 représentent de 0,0005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les orthoaminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylènediamines, les paraaminophénols, les orthoaminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) ou (II) et/ou un ou plusieurs colorants directs.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
- 5 28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 10 29. Utilisation des composés de formule (I) ou (II) ou de leurs sels d'addition avec un acide tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 19, à titre de coupleurs dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en association avec au moins une base d'oxydation.
- 15 30. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 28, la couleur étant révélée à
- 20 pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.
- 25 31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.
- 30 32. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition

tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 28 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PCT/FR 97/00508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 40 09 097 A (HENKEL) 26 September 1991 see claims 1,3	1,14,29
A	WO 92 04883 A (HENKEL) 2 April 1992 see claims 1,2	1,14,29
A	DE 41 33 957 A (WELLA) 15 April 1993 cited in the application see claim 1	1,14
A	EP 0 030 680 A (HENKEL) 24 June 1981 see claim 1	1,14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 1997

Date of mailing of the international search report

04.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/FR 97/00508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4009097 A	26-09-91	NONE	
WO 9204883 A	02-04-92	DE 4029324 A	19-03-92
DE 4133957 A	15-04-93	BR 9205395 A	21-06-94
		DE 59207951 D	06-03-97
		WO 9307849 A	29-04-93
		EP 0562061 A	29-09-93
		ES 2058040 T	01-11-94
		US 5380340 A	10-01-95
EP 30680 A	24-06-81	DE 2950032 A	02-07-81
		AT 4484 T	15-09-83
		JP 56092814 A	27-07-81
		US 4322212 A	30-03-82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 97/00508

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 40 09 097 A (HENKEL) 26 Septembre 1991 voir revendications 1,3 ---	1,14,29
A	WO 92 04883 A (HENKEL) 2 Avril 1992 voir revendications 1,2 ---	1,14,29
A	DE 41 33 957 A (WELLA) 15 Avril 1993 cité dans la demande voir revendication 1 ---	1,14
A	EP 0 030 680 A (HENKEL) 24 Juin 1981 voir revendication 1 -----	1,14

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 Juillet 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04.08.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No
PCT/FR 97/00508

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4009097 A	26-09-91	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
WO 9204883 A	02-04-92	DE 4029324 A	19-03-92
-----	-----	-----	-----
DE 4133957 A	15-04-93	BR 9205395 A	21-06-94
		DE 59207951 D	06-03-97
		WO 9307849 A	29-04-93
		EP 0562061 A	29-09-93
		ES 2058040 T	01-11-94
		US 5380340 A	10-01-95
-----	-----	-----	-----
EP 30680 A	24-06-81	DE 2950032 A	02-07-81
		AT 4484 T	15-09-83
		JP 56092814 A	27-07-81
		US 4322212 A	30-03-82
-----	-----	-----	-----